

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-086125

(43)Date of publication of application : 31.03.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

G03F 7/26

G03F 7/38

(21)Application number : 05-225333

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 10.09.1993

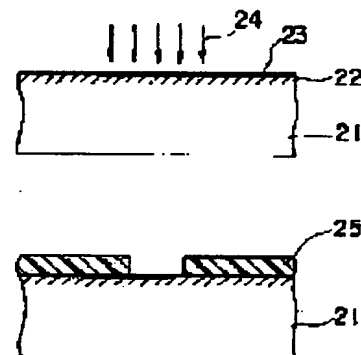
(72)Inventor : SAKAI ITSUKO
OKANO HARUO

(54) PATTERN FORMATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently form a fine pattern on a substrate by feeding the substrate with molecules having a functional group containing a polymer catalyst and a functional group reacting on the substrate to cause reactive adsorption and irradiating the adsorption layer selectively with a focused electron beam thereby causing selective polymerization of monomer in the adsorption layer within an unirradiated region.

CONSTITUTION: A substrate 21 is fed with molecules having a functional group X containing a polymer catalyst and a functional group Y reacting on the substrate 21. Consequently, the functional group Y reacts on the substrate 21 and the molecules are chemically adsorbed by the substrate 21. An adsorption layer 23 on the substrate 21 is then irradiated selectively with a focused electron beam 24 so that the functional group X is removed selectively from the irradiated region or the region is inactivated selectively. The substrate 21 is then fed with a monomer and since molecules having the functional group X containing a polymer catalyst are present in the adsorption layer 23 within an unirradiated region, the monomer in the adsorption layer 23 is polymerized gradually and selectively through catalytic function of the functional group X thus forming a desired polymer film 25.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-86125

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
G 0 3 F 7/26	5 1 1	7124-2H		
7/38	5 1 2	7124-2H		
		8831-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 4 1 P
		7352-4M		5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-225333

(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区彌川町72番地

(72) 発明者 酒井 伊都子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 岡野 晴雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

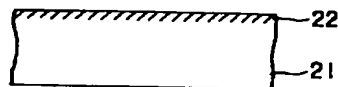
(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

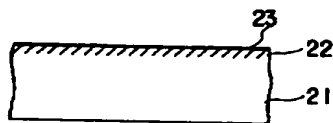
【目的】 基板上に微細なパターンを効率よく形成することが可能なパターン形成方法を提供しようとするものである。

【構成】 基板に少なくとも重合触媒を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子を供給し、前記基板に前記官能基Yを反応させることにより前記分子を化学吸着させて吸着層を形成する工程と、前記吸着層に集束電子ビームを選択的に照射して照射領域の前記官能基Xを選択的に除去するか、もしくは選択的に不活性化する工程と、前記基板にモノマーを供給して未照射領域の前記吸着層にモノマーを選択的に重合させて高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とする。

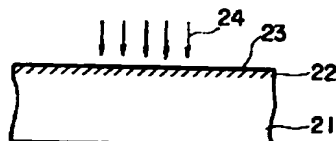
(a)



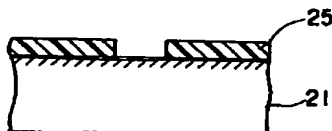
(b)



(c)



(d)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に少なくとも重合触媒を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子を供給し、前記基板上で前記官能基Yを反応させることにより前記分子を化学吸着させて吸着層を形成する工程と、前記吸着層に集束電子ビームを選択的に照射して照射領域の前記官能基Xを選択的に除去するか、もしくは選択的に不活性化する工程と、

前記基板にモノマーを供給して未照射領域の前記吸着層にモノマーを選択的に重合させて高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 基板に少なくとも重合開始剤を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子を供給し、前記基板上で前記官能基Yを反応させることにより前記分子を化学吸着させて吸着層を形成する工程と、前記吸着層に集束電子ビームを選択的に照射して照射領域の前記官能基Xを選択的に活性化する工程と、前記基板にモノマーを供給して照射領域の前記吸着層にモノマーを選択的に重合させて高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 基板表面に官能基Aを形成する工程と、前記基板に集束電子ビームを選択的に照射して前記官能基Aを選択的に除去する工程と、前記官能基Aが除去された前記基板表面に官能基Bを形成する工程と、

前記基板に少なくとも重合触媒または重合開始剤を含む官能基Xと前記官能基Bと反応する官能基Yとを持つ分子を供給し、前記基板の前記官能基Bが形成された領域に前記官能基Yを反応させることにより前記分子を選択的に化学吸着させて吸着層を形成する工程と、前記基板にモノマーを供給して前記吸着層にモノマーを選択的に重合させて高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程で採用されるパターン形成方法に関し、特に集束電子ビームを用いたパターン形成方法に係わる。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の製造工程で用いられる微細パターンはフォトリソグラフィ法、電子ビーム露光方法によって形成されている。一方、将来予想される超LSIの高集積化に対応する0.1 μ m以下の超微細加工を実現する方法の一つとして、集束エネルギービームにより直接描画方法が検討されている。これは、反応ガスの雰囲気下で電子ビームまたはイオンビームを試料に照射することにより、その試料表面に吸着されたガスと試料材料との反応が促進されてエッチングや膜堆積を起すことを利用して前記試料表面にパターンを直接形成する方法である。このため、前記パターン形成方法は

集束エネルギービームの大きさ（ただし、固体中の散乱を含む）のみに制約される。特に、電子ビーム励起方法はナノメートルオーダーまでビームを集束することが可能であるため、他のエネルギービームを使用する場合に比べて超微細なパターン形成が可能になる。特に、従来のフォトリソグラフィ法のようにレジスト塗布、露光後の現像処理の工程を省くことができる利点を有するため、今後の工程数の短縮の要求に即応する技術として注目されている。

【0003】しかしながら、上述した集束電子ビーム励起によるエッチングや膜堆積は効率が非常に低く、実用化の障害になっていた。すなわち、集束電子ビーム励起による膜堆積の効率は反応ガスの圧力に依存する試料表面での吸着ガス密度と、電子ビームのエネルギーおよび電流に依存するガスと表面分子の反応効率とにより決定される。前記吸着ガス量を増加させるためにガス圧力を高くしたり、試料を冷却したとしてもその膜堆積効率は自ずと限界がある。その結果、例えば比較的効率が良いとされている有機膜の堆積方法でも、現在知られている電子ビームレジストから形成されるレジストパターンと同等の厚さの有機膜パターンを形成するには電子ビーム照射時間を4桁から5桁も長くする必要がある。さらに、集束電子ビーム励起による方法は反応ガス雰囲気下で電子ビームを照射するため、そのガスが電子ビーム光学系を腐食したり汚染したりする。したがって、その対策のために装置が複雑になるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基板上に微細なパターンを効率よく形成することが可能なパターン形成方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるパターン形成方法は、基板に少なくとも重合触媒を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子を供給し、前記基板上で前記官能基Yを反応させることにより前記分子を化学吸着させて吸着層を形成する工程と、前記吸着層に集束電子ビームを選択的に照射して照射領域の前記官能基Xを選択的に除去するか、もしくは選択的に不活性化する工程と、前記基板にモノマーを供給して未照射領域の前記吸着層にモノマーを選択的に重合させて高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0006】本発明に係わる別のパターン形成方法は、基板に少なくとも重合開始剤を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子を供給し、前記基板上で前記官能基Yを反応させることにより前記分子を化学吸着させて吸着層を形成する工程と、前記吸着層に集束電子ビームを選択的に照射して照射領域の前記官能基Xを選択的に活性化する工程と、前記基板にモノマーを供給して照射領域の前記吸着層にモノマーを選択的に重合

させて高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0007】本発明に係わるさらに別のパターン形成方法は、基板表面に官能基Aを形成する工程と、前記基板に集束電子ビームを選択的に照射して前記官能基Aを選択的に除去する工程と、前記官能基Aが除去された前記基板表面に官能基Bを形成する工程と、前記基板に少なくとも重合触媒または重合開始剤を含む官能基Xと前記官能基Bと反応する官能基Yとを持つ分子を供給し、前記基板の前記官能基Bが形成された領域に前記官能基Yを反応させることにより前記分子を選択的に化学吸着させて吸着層を形成する工程と、前記基板にモノマーを供給して前記吸着層にモノマーを選択的に重合させて高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とするものである。前記方法により形成された高分子膜（パターン）は、例えば前記基板を選択的エッチングするためのマスクとして使用される。

【0008】

【作用】本発明に係わるパターン形成方法によれば、まず、基板に少なくとも重合触媒を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子を供給することにより、前記基板に前記官能基Yが反応して前記分子が前記基板に化学吸着される。つづいて、前記基板上の吸着層に集束電子ビームを選択的に照射することにより前記電子ビーム照射領域の前記官能基Xが選択的に除去されるか、もしくは選択的に不活性化される。次いで、前記基板にモノマーを供給することにより未照射領域の前記吸着層には重合触媒を含む官能基Xを持つ分子が存在するため、前記吸着層に前記モノマーが前記官能基Xの触媒作用により次々に選択的に重合されて所望の高分子膜が形成される。

【0009】このように本発明に係わるパターン形成方法は、前記基板表面の吸着層の官能基Xのみを集束電子ビームにより変化させるだけで、モノマーの供給により目的のパターン形状を有する高分子膜を形成できるため、従来の電子ビーム励起方法に比べて露光時間を大幅に短縮することができる。また、前記重合触媒を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子（反応ガス）を供給する反応室および前記基板にモノマーを供給する反応室は、前記電子ビームを照射する照射室とそれぞれ隔離されているため、ガス等による電子ビーム光学系への汚染等を回避することができる。

【0010】本発明に係わる別のパターン形成方法によれば、まず、基板に少なくとも重合開始剤を含む官能基Xと前記基板と反応する官能基Yとを持つ分子を供給することにより、前記基板に前記官能基Yが反応して前記分子が前記基板に化学吸着される。つづいて、前記基板の吸着層に集束電子ビームを選択的に照射することにより前記電子ビームの照射領域の前記官能基Xが選択的に活性化される。次いで、前記基板にモノマーを供給する

ことにより照射領域の前記吸着層には活性化された官能基Xを持つ分子が存在するため、前記吸着層に前記モノマーが前記官能基Xの触媒作用により次々に選択的に重合されて所望の高分子膜が形成される。

【0011】したがって、本発明に係わる別のパターン形成方法においても前記基板表面の吸着層の官能基Xのみを集束電子ビームにより変化させるだけで、モノマーの供給により目的のパターン形状を有する高分子膜を形成できるため、従来の電子ビーム励起方法に比べて露光時間を大幅に短縮することができる。また、既述したのと同様に反応ガス等による電子ビーム光学系への汚染等を回避できる。

【0012】本発明に係わるさらに別のパターン形成方法によれば、まず、基板表面に官能基Aを形成し、前記基板に集束電子ビームを選択的に照射することにより前記官能基Aが選択的に除去される。つづいて、前記官能基Aが除去された領域に官能基Bを形成した後、前記基板に少なくとも重合触媒または重合開始剤を含む官能基Xと前記官能基Bと反応する官能基Yとを持つ分子を供給することにより、前記基板の前記官能基Bが形成された領域のみに前記官能基Yが反応し、前記分子が前記基板に選択的に化学吸着される。次いで、前記基板にモノマーを供給することにより吸着層には官能基Xを持つ分子が存在するため、前記吸着層に前記モノマーが前記官能基Xの触媒作用により次々に選択的に重合されて所望の高分子膜が形成される。

【0013】したがって、本発明に係わるさらに別のパターン形成方法においても、前記基板表面の所定領域の官能基Aを集束電子ビームにより選択的に除去し、前記領域に官能基Bを形成し、官能基X、官能基Yを持つ分子を前記基板に供給するだけで、その後のモノマーの供給により目的のパターン形状を有する高分子膜を形成できるため、従来の電子ビーム励起方法に比べて露光時間を大幅に短縮することができる。また、既述したのと同様に反応ガス等による電子ビーム光学系への汚染等を回避できる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の実施例1〜3に用いられるパターン形成装置を示す概略図である。この装置は、触媒供給部1を有する第1反応室2と、電子ビーム照射装置3を有する電子ビーム照射室4と、有機モノマー供給部5を有する第2反応室6とを備えている。前記第1反応室2、前記照射室4および前記第2反応室6の内部には図示しない搬送手段より搬送された基板を設置するための基板ホルダ7、8、9がそれぞれ配置されている。前記第1、第2の反応室2、6に配置される前記基板ホルダ7、9には、それらホルダ上に設置された基板を加熱するためのヒータ10、11が内蔵されている。前記第1反応室2と前記照射室4の間および前記照射室

4と前記第2反応室6の間には、それら室間を区画するための第1、第2のゲートバルブ12、13がそれぞれ設けられている。前記第1反応室2、前記照射室4および前記第2反応室6には、それら室のガスを独立して排気するための排気管14、15、16がそれぞれ連結されている。

【0015】実施例1

図2(a)～(d)は、本実施例1におけるマスクパターンの形成工程を示す断面図である。

【0016】まず、図2(a)に示すように被エッチング材である表面全体にシリコン酸化膜が形成されたシリコン基板21を塩酸で処理して前記シリコン酸化膜の表面全体に-OH基の層22を形成した。

【0017】次いで、前述した図1に示すパターン形成装置の第1反応室2内の基板ホルダ7上に前記基板21を設置した。つづいて、前記反応室2内のガスを排気管14を通して排気した後、アニオン重合触媒として働くアミンを含む官能基と前記基板表面に形成された-OH基と反応するメトキシ基を持つシランカップリング剤(例えばN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)を触媒供給部1から前記第1反応室2内に供給した。この時、前記ホルダ7に内蔵されたヒータ10により前記基板21を100℃に加熱することにより前記カップリング材が直ちに前記基板21表面の-OH基の層22と反応して、図2(b)に示すように前記基板21に単分子層23が強固に固定された。前記単分子層23が形成された時点で前記触媒供給部1からのカップリング剤の供給を停止し、前記反応室2内のガスを排気管14を通して排気した。

【0018】次いで、第1ゲートバルブ12を開き、前記第1反応室2内の基板21を大気に曝さずに前記単分子層23のアミンの活性状態を維持したまま図示しない搬送手段により電子ビーム照射室4内の基板ホルダ8上に設置した後、前記ゲートバルブ12を閉じた。つづいて、図2(c)に示すように電子ビーム照射装置3から集束電子ビーム24を前記基板21の単分子層23に選択的に照射して前記単分子層23内のアミンを含む官能基を脱離させた。この時、前記集束電子ビーム24を走査することにより所望のパターンを形成した。

【0019】次いで、第2ゲートバルブ13を開き、前記照射室4内の基板21を図示しない搬送手段により第2反応室6内の基板ホルダ9上に設置した後、前記第2ゲートバルブ13を閉じた。つづいて、前記第2反応室6内のガスを排気管16を通して排気した後、前記第1反応室2内に供給したN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランと重合する有機モノマー(例えばニトロエチレン)を有機モノマー供給部5から前記第2反応室6に供給した。この時、図2(d)に示すように前記基板21上の前記単分子層23のアミンを含む官能基が残存する電子ビーム未照射領域

で前記有機モノマーの重合が進むため、所望厚さの高分子膜パターン25が形成された。その後、前記基板ホルダ8に内蔵されたヒータ11により前記基板21を加熱することによりカーボンリッチでエッチング耐性の優れたマスクパターンが形成された。

【0020】前記マスクパターンが形成された基板を前記第2反応室6から取り出し、通常反応性イオンエッチング工程により基板表面のシリコン酸化膜を前記マスクパターンを用いて選択的にエッチングしたところ、前記マスクパターンに忠実なパターンが前記酸化膜に転写された。また、パターン転写後に酸素プラズマアッシュを行うことにより前記マスクパターンを簡単に除去することができた。

【0021】なお、前記実施例1では触媒層の形成工程と高分子の重合工程をそれぞれ減圧したの気相プロセスにより行ったが、これに限定されず液相中で行ってもよい。例えば、触媒機能を有するシランカップリング剤を吸着させる工程において真空反応室の代わりにカップリング剤の酢酸水溶液が収容された反応槽を設け、この反応槽内に前記基板を浸漬して前記カップリング剤を前記基板表面に化学吸着させてもよい。

【0022】実施例2

図3(a)～(d)は、本実施例2におけるマスクパターンの形成工程を示す断面図である。

【0023】まず、図3(a)に示すように被エッチング材である表面全体にシリコン酸化膜が形成されたシリコン基板21を塩酸で処理して前記シリコン酸化膜の表面全体に-OH基の層22を形成した。

【0024】次いで、前述した図1に示すパターン形成装置の第1反応室2内の基板ホルダ7上に前記基板21を設置した。つづいて、前記反応室2内のガスを排気管14を通して排気した後、ポリアセチレンの重合触媒として知られているヘキサエトキシタングステン[W(OC₂H₅)₆]を触媒供給部1から前記第1反応室2内に供給した。この時、前記W(OC₂H₅)₆のエトキシ基が前記基板21表面の-OH基の層22と反応して、図3(b)に示すように前記基板21に単分子層26が強固に固定された。前記単分子層26が形成された時点で前記触媒供給部1からのW(OC₂H₅)₆の供給を停止し、前記反応室2内のガスを排気管14を通して排気した。

【0025】次いで、第1ゲートバルブ12を開き、前記第1反応室2内の基板21を大気に曝さずに前記単分子層26の活性状態を維持したまま図示しない搬送手段により電子ビーム照射室4内の基板ホルダ8上に設置した後、前記ゲートバルブ12を閉じた。つづいて、図3(c)に示すように電子ビーム照射装置3から集束電子ビーム24を前記基板21の単分子層26に選択的に照射して前記単分子層26の前記基板21と反応していなかったエトキシ基を脱離させてW(OC₂H₅)₆を不

活性化した。この時、前記集束電子ビーム24を走査することにより所望のパターンを形成した。

【0026】次いで、第2ゲートバルブ13を開き、前記照射室4内の基板21を図示しない搬送手段により第2反応室6内の基板ホルダ9上に設置した後、前記第2ゲートバルブ13を閉じた。つづいて、前記第2反応室6内のガスを排気管16を通して排気した後、有機モノマー（例えばフェニレンアセチレン）を有機モノマー供給部5から前記第2反応室6に供給した。この時、図3（d）に示すように前記基板21上の前記単分子層26のエトキシ基が残存する電子ビーム未照射領域で前記有機モノマーの重合が進むため、所望厚さの高分子膜パターン27が形成された。その後、前記基板ホルダ8に内蔵されたヒータ11により前記基板21を加熱することによりカーボンリッチでエッチング耐性の優れたマスクパターンが形成された。

【0027】前記マスクパターンが形成された基板を前記第2反応室6から取り出し、通常の反応性イオンエッチング工程により基板表面のシリコン酸化膜を前記マスクパターンを用いて選択的にエッチングしたところ、実施例1と同様に前記マスクパターンに忠実なパターンが前記酸化膜に転写された。また、パターン転写後に酸素プラズマアッシュを行うことにより前記マスクパターンを簡単に除去することができた。

【0028】なお、前記実施例2では重合触媒としてW（OC₂H₅）₆を用いたが、この代わりにMo（OC₂H₅）₆、WCl₆、MoCl₅を用いてもよい。

実施例3

図4（a）～（d）は、本実施例3におけるマスクパターンの形成工程を示す断面図である。

【0029】まず、図4（a）に示すように被エッチング材である表面全体にシリコン酸化膜が形成されたシリコン基板21を塩酸で処理して前記シリコン酸化膜の表面全体に-OH基の層22を形成した。

【0030】次いで、前述した図1に示すパターン形成装置の第1反応室2内の基板ホルダ7上に前記基板21を設置した。つづいて、前記反応室2内のガスを排気管14を通して排気した後、電子ビーム照射によりラジカルを発生するメタクリル基を含む官能基と基板表面に形成された-OH基と反応するエトキシ基を持つシランカップリング剤（例えば3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン）を触媒供給部1から前記第1反応室2内に供給した。この時、前記シランカップリング剤のエトキシ基が前記基板21表面の-OH基の層22と反応して、図4（b）に示すように前記基板21に単分子層28が強固に固定された。前記単分子層28が形成された時点で前記触媒供給部1からのシランカップリング剤の供給を停止し、前記反応室2内のガスを排気管14を通して排気した。

【0031】次いで、第1ゲートバルブ12を開き、前

記第1反応室2内の基板21を大気に曝さずに前記単分子層28の活性状態を維持したまま図示しない搬送手段により電子ビーム照射室4内の基板ホルダ8上に設置した後、前記ゲートバルブ12を閉じた。つづいて、図4（c）に示すように電子ビーム照射装置3から集束電子ビーム24を前記基板21の単分子層28に選択的に照射して前記単分子層28の照射領域にCラジカル29を生成した。この時、前記集束電子ビーム24を走査することにより所望のパターンを形成した。

【0032】次いで、第2ゲートバルブ13を開き、前記照射室4内の基板21を図示しない搬送手段により第2反応室6内の基板ホルダ9上に設置した後、前記第2ゲートバルブ13を閉じた。つづいて、前記第2反応室6内のガスを排気管16を通して排気した後、ラジカル重合する有機モノマー（例えばスチレン）を有機モノマー供給部5から前記第2反応室6に供給した。この時、図4（d）に示すように前記基板21上の前記単分子層28のラジカルが生成された電子ビーム照射領域で前記有機モノマーのラジカル重合が進むため、所望厚さの高分子膜パターン30が形成された。その後、前記基板ホルダ8に内蔵されたヒータ11により前記基板21を加熱することによりカーボンリッチでエッチング耐性の優れたマスクパターンが形成された。

【0033】前記マスクパターンが形成された基板を前記第2反応室6から取り出し、通常の反応性イオンエッチング工程により基板表面のシリコン酸化膜を前記マスクパターンを用いて選択的にエッチングしたところ、実施例1と同様に前記マスクパターンに忠実なパターンが前記酸化膜に転写された。また、パターン転写後に酸素プラズマアッシュを行うことにより前記マスクパターンを簡単に除去することができた。

【0034】実施例4

図5（a）～（d）は、本実施例4におけるマスクパターンの形成工程を示す断面図である。

【0035】まず、図5（a）に示すようにシリコン基板31を弗酸水溶液で処理してその表面全体に-H基の層32を形成した。つづいて、図5（b）に示すように集束電子ビーム33を前記-H基の層32に選択的に照射して-H基を脱離させた後、酸化雰囲気中に曝すことにより前記電子ビーム照射領域のみに-OH基の層34を形成した。ここまでの工程は坪内らの報告（Kazu o Tsubouchi and Kazuo Mas u, J. Vac. Sci. Technol. A, vo l. 10（4）, p. 856, Jul/Aug 1992）による選択エピタキシャル成長法における下地の準備方法と同様である。

【0036】次いで、触媒機能を持つアミンを含む官能基と前記基板表面に形成された-OH基と反応するメトキシ基を持つシランカップリング剤（例えばN-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシ

シラン)を前記基板31に供給することにより図5(c)に示すように前記基板31表面の-OH基の層34に前記シランカップリング剤が選択的に反応して単分子層35が強固に固定された。その後、前記N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランと重合する有機モノマー(例えばニトロエチレン)を供給することにより、図5(d)に示すように前記基板31上の前記単分子層35で前記有機モノマーの重合が進むため、所望厚さの高分子膜パターン36が形成された。その後、前記基板31を加熱することによりカーボンリッチでエッチング耐性の優れたマスクパターンが形成された。

【0037】反応性イオンエッチング工程により前記基板表面を前記マスクパターンを用いて選択的にエッチングしたところ、前記マスクパターンに忠実なパターンが前記酸化膜に転写された。また、パターン転写後に酸素プラズマアッシャを行うことにより前記マスクパターンを簡単に除去することができた。

【0038】実施例5

図6(a)~(e)は、本実施例5におけるマスクパターンの形成工程を示す断面図である。

【0039】まず、図6(a)に示すようにシリコン基板31を弗酸水溶液で処理してその表面全体に-H基の層32を形成した。つづいて、図6(b)に示すように集束電子ビーム33を前記-H基の層32に選択的に照射して-H基を脱離させた後、酸化雰囲気中に曝すことにより前記電子ビーム照射領域のみに-OH基の層34を形成した。ここまでの工程は、実施例4で説明したように坪内らの報告による選択エピタキシャル成長法における下地の準備方法と同様である。

【0040】次いで、電子ビーム照射によりラジカルを発生するメタクリル基を含む官能基と基板表面に形成された-OH基と反応するエトキシ基を持つシランカップリング剤(例えば3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン)を前記基板31に供給することにより、図6(c)に示すように前記基板31表面の-OH基の層34に前記シランカップリング剤が選択的に反応して単分子層37が強固に固定された。つづいて、図6(d)に示すように水銀ランプから紫外光38を前記基板31全面に照射して前記単分子層37表面にラジカル39を生成した。ひきつづき、ラジカル重合する有機モノマー(例えばスチレン)を供給することにより、図6(e)に示すように前記基板31上の前記単分子層37で前記有機モノマーのラジカル重合が進むため、所望厚さの高分子膜パターン40が形成された。その後、前記基板31を加熱することによりカーボンリッチでエッチング耐性の優れたマスクパターンが形成された。

【0041】反応性イオンエッチング工程により前記基板表面を前記マスクパターンを用いて選択的にエッチングしたところ、前記マスクパターンに忠実なパターンが

前記酸化膜に転写された。また、パターン転写後に酸素プラズマアッシャを行うことにより前記マスクパターンを簡単に除去することができた。

【0042】なお、前記実施例1、2、4では重合触媒を含み、かつ基板上の-OH基と反応する機能を持つ分子としてN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランを用いたが、このようなアミンを含むシランカップリング剤に限定されない。

【0043】例えば、p-[N-(2-アミノエチル)]フェニルトリメトキシシラン、N-(2-アミノメチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-グリシジル-N、N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N-グリシジル-N、N-ビス[3-(メチルメトキシシリル)プロピル]アミン、N、N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N、N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、1-トリメトキシシリル-4,7,10-トリアザデカン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレンテトラミン、N-3-トリメトキシシリルプロピル-m-フェニレンジアミン等のアミンを含むシランカップリング剤を用いることができる。

【0044】また、3-[N-アリル-N-(2-アミノエチル)]アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-アリル-N-メタクロイル)アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミンを含む主鎖およびビニル基を含む副鎖を持つシランカップリング剤を使用することができる。このようなシランカップリング剤は、隣接する分子がビニル基を介して結合し、より強固で安定な触媒層を形成することが可能になる。

【0045】前記実施例1、2、4で用いたモノマーに関してもアミンを触媒として重合するものであれば前記ニトロエチレンに限定されない。例えば、メチレンマロン酸エチル、 α -シアノアクリル酸エチル、 α -シアノソルビン酸エチル、ビニリデンシアニド等のモノマーを使用することができる。

【0046】さらに、重合触媒を含み、かつ基板上の-OH基と反応する機能を持つ分子として前記シランカップリング剤の他に、R-O-R'(R、R'はアルキル基等の炭化水素基を示す)等を使用することができる。また、R-O-K、R-O-Na、R-O-Li(Rはいずれもアルキル基等の炭化水素基を示す)を含むシランカップリング剤も使用できる。このようなシランカップリング剤は、より反応性が高いために前記ニトロエチレンのようなモノマーのみならず、メチルビニルケトン、アクリロニトリル等の反応性の低いモノマーでも重合を行うことができる。

【0047】前記実施例3、5では、電子ビーム照射に

11

よりラジカルを発生して重合を促進する重合開始剤を含み、かつ基板上の-OH基と反応する機能を持つ分子として、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランを用いたが、このようなアミンを含むシランカップリング剤に限定されない。例えば、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]メタクリルアミド、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]メタクリルアミド、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル基を含むシランカップリング剤を使用することができる。

【0048】前記実施例3、5で用いたモノマーに関してもスチレンの他に、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル等のラジカル重合し易いモノマーを用いることができる。

【0049】前記実施例において、基板上の-OH基と反応するメトキシ基、エトキシ基、塩素基をもつ分子としてシランカップリング剤について説明したが、例えばチタンカップリング剤で同様な触媒機能を備えたものも同様を使用することができる。

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明に係わるパターン形成方法によれば基板表面の吸着層のみを集束電子ビームにより変化させるだけで、モノマーの供給によ*

12

*り目的のパターン形状を有する高分子膜を形成できるため露光時間の大幅な短縮を図ることができると共に微細パターンの形成プロセス全体の効率を大幅に向上できる等顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1~3のマスクパターン形成に用いられるパターン形成装置を示す概略図。

【図2】実施例1のマスクパターン形成工程を示す断面図。

【図3】実施例2のマスクパターン形成工程を示す断面図。

【図4】実施例3のマスクパターン形成工程を示す断面図。

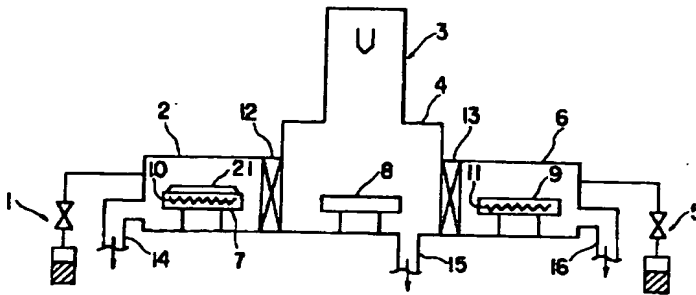
【図5】実施例4のマスクパターン形成工程を示す断面図。

【図6】実施例5のマスクパターン形成工程を示す断面図。

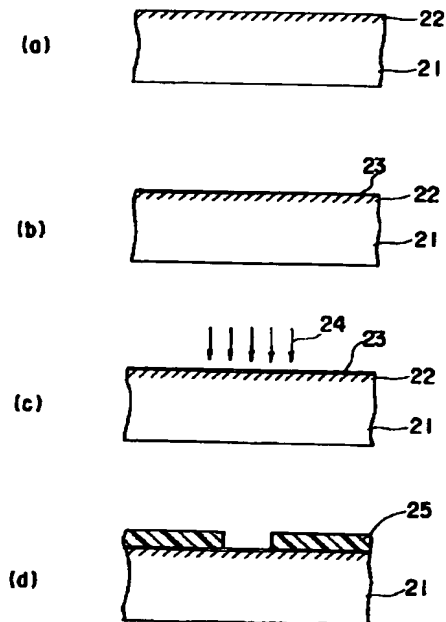
【符号の説明】

2、6…反応室、3…電子ビーム照射装置、4…電子ビーム照射室、7、8、9…基板ホルダ、21、31…シリコン基板、23、26、28、35、37…単分子層、24、33…集束電子ビーム、25、27、30、36、40…高分子膜パターン。

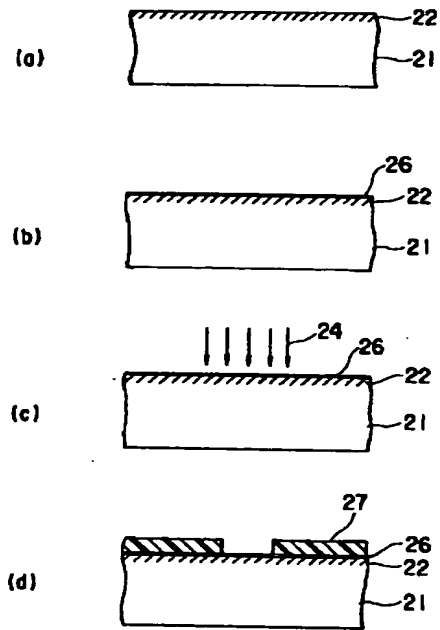
【図1】



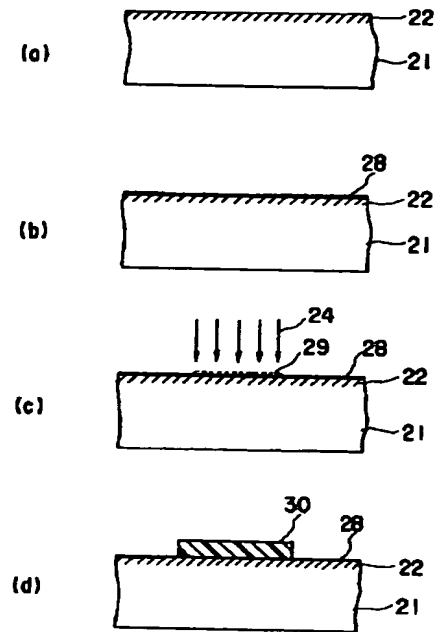
【図2】



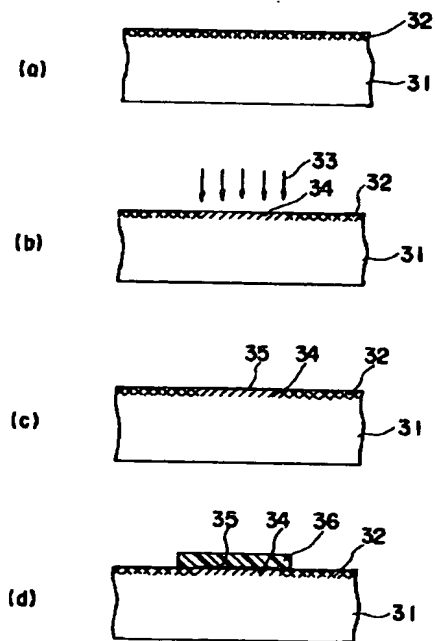
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

